

524, 358

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
4 mars 2004 (04.03.2004)(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/017929 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 6/06**(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002528

(22) Date de dépôt international : 13 août 2003 (13.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

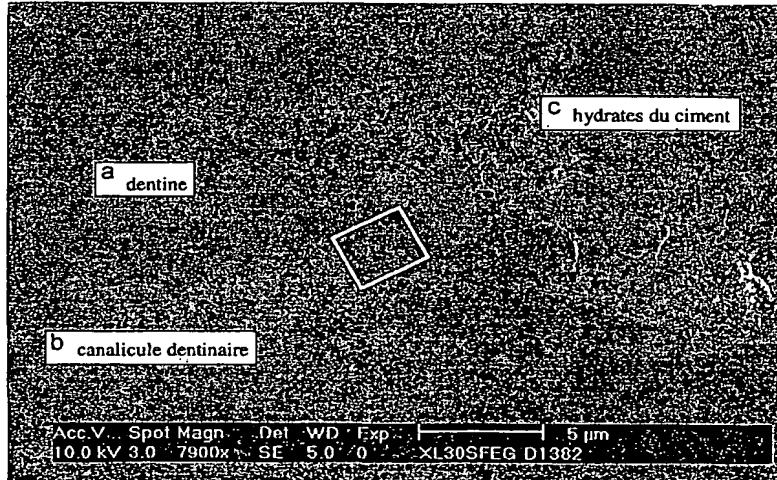
(30) Données relatives à la priorité :
02/10539 23 août 2002 (23.08.2002) FR(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SEPTODONT OU SPECIALITES SEPTODONT S.A.
[FR/FR]; 58, rue de Pont de Créteil, F-94100 St Maur des
Fosses (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BERGAYA,**
Badreddine [FR/FR]; 200, rue des Primevères, F-45590
Saint-Cyr en Val (FR). **BOTTERO, Jean-Yves [FR/FR]**;
30, avenue Picasso, Domaine de Calas, F-13480 Cabries
(FR). **BOTTERO, Marie-Josée [FR/FR]**; 30, avenue
Picasso, Domaine de Calas, F-13480 Cabries (FR).
FRANQUIN, Jean-Claude [FR/FR]; 57, avenue Joseph
Vidal, F-13008 Marseille (FR). **LEBLANC, Dominique**
[FR/FR]; 62, rue Henry, F-94490 Ormesson (FR).
MARIE, olivier [FR/FR]; 4, rue de l'oiseau, F-91450
Soisy sur Seine (FR). **NONAT, André [FR/FR]**; 7, rue
du Closeau, F-21380 Epagny (FR). **SAUVAGET, Cyrille**
[FR/FR]; Résidence le Redon- Bât.A, Avenue Grande
Terre, F-13770 Venelles (FR).*[Suite sur la page suivante]*

(54) Title: PREPARATION FOR PRODUCING A MATERIAL USED TO RESTORE A MINERALISED SUBSTANCE, PARTICULARLY IN THE DENTAL FIELD

(54) Titre : PRÉPARATION POUR RÉALISER UN MATERIAU DE RESTAURATION DE SUBSTANCE MINÉRALISÉE, NOTAMMENT DANS LE DOMAINE DENTAIRE



a...DENTIN
b...DENTINAL TUBULE
c...CEMENT HYDRATES

(57) Abstract: The invention relates to a preparation containing: an aqueous liquid part, a solid part comprising at least one silicate selected from tricalcium silicate Ca_3SiO_5 and dicalcium silicate Ca_2SiO_4 ; and calcium chloride CaCl_2 and a water reducing agent which are both contained in at least one of the aforementioned parts. According to the invention, the solid part and the liquid part are intended to be mixed in order to obtain the material. The invention can be used to restore a mineralised substance, particularly in the dental field.

[Suite sur la page suivante]

Best Available Copy

WO 2004/017929 A2



(74) **Mandataires :** REMONT, Claude etc.; Novagraaf Technologies, 122, rue Edouard Vaillant, F-92593 Levallois Perret Cedex (FR).

(81) **États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne une préparation comprenant une partie liquide aqueuse et une partie solide comprenant au moins un silicate choisi parmi le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et le silicate dicalcique Ca_2SiO_4 , et du chlorure de calcium CaCl_2 et un agent réducteur d'eau contenus chacun dans au moins l'une des dites parties, la partie solide et la partie liquide étant destinées à être mélangées pour obtenir ledit matériau. Utilisation : restauration de substance minéralisée, notamment dans le domaine dentaire.

10 14FEB 06

Préparation pour réaliser un matériau de restauration de substance minéralisée, notamment dans le domaine dentaire

5

La présente invention concerne une préparation pour réaliser un matériau de restauration de substance minéralisée, notamment dans le domaine dentaire.

Dans le domaine dentaire, la restauration des couronnes vise à pallier, entre autres, la perte de substance liée à la destruction des tissus dentaires par la carie ou à la suite d'un choc.

A ce jour, la reconstitution des dents "délabrées" représente 75 à 80% des traitements dentaires (P. Hescot et al. ; 1996 ; Programme International de Recherche de l'Organisation Mondiale de la Santé sur les déterminants et la santé bucco-dentaire ; Association Dentaire Française).

Actuellement, la reconstitution dentaire utilise essentiellement deux types de matériaux de restauration évitant de recourir à l'intervention d'un laboratoire de prothèses.

Le matériau le plus ancien, utilisé depuis le XIX^{ème} siècle, est l'amalgame d'argent.

Très largement répandu, sa mise en place par le praticien est très aisée et sa résistance mécanique n'est plus à démontrer. En outre, la durée de vie moyenne d'une obturation à l'amalgame est estimée à 14 ans.

Toutefois, l'amalgame d'argent présente deux inconvénients majeurs.

Le premier inconvénient est lié à la présence de 40 à 50% de mercure dans sa formulation. Le danger éventuel d'un relargage du mercure dans la salive et dans l'atmosphère lors de la mise en place du matériau,

ainsi que dans les eaux usées lors de sa dépose, a conduit à un rejet progressif de l'utilisation de ce type de matériau.

Le deuxième inconvénient est lié à l'aspect métallique inesthétique des obturations réalisées au moyen d'un amalgame d'argent.

Pour pallier la présence de mercure d'une part, et à l'aspect inesthétique des amalgames d'argent d'autre part, un deuxième type de matériau de restauration a été développé. Il s'agit des résines composites.

Les résines composites sont formées par un mélange de résine organique et de charges minérales, le mélange étant spécialement traité par un produit qui assure une liaison entre la résine et les charges minérales, en l'absence totale de mercure.

Destinées originellement au traitement des dents antérieures, car elles répondent à la demande esthétique des patients, elles sont également utilisées pour la reconstitution des dents postérieures.

Toutefois, on constate que les obturations réalisées avec ces résines composites présentent une durée moyenne de vie estimée à 7 ans, soit deux fois moindre que celle des obturations à l'amalgame d'argent.

Cette faible durée moyenne de vie des obturations en résine composite s'explique par le phénomène de contraction de la résine composite qui se produit lors de la réaction de prise des résines composites et qui ne permet plus d'assurer une étanchéité marginale satisfaisante lors de sa réaction de polymérisation, ce qui constitue un problème majeur dans l'utilisation de telles résines.

A ce jour, et malgré de nombreuses tentatives visant à améliorer les composants des résines composites ainsi que les techniques d'utilisation associées, aucune

résine composite ne présente d'étanchéité marginale satisfaisante, notamment dans les zones où l'émail est peu ou pas présent.

Aussi, les avantages écologique et esthétique des résines composites se traduisent par une régression en terme de santé publique et d'économie du point de vue du budget de la santé.

Il y a donc un besoin réel consistant à disposer d'un matériau de restauration pour la reconstitution dentaire, ledit matériau offrant un compromis entre les avantages des amalgames d'argent, notamment en termes de longévité et de résistance mécanique, et ceux des résines composites, à savoir absence de mercure et aspect esthétique de l'obturation.

La présente invention a ainsi pour objectif de pouvoir réaliser un matériau de restauration de substance minéralisée, en particulier pour la restauration dentaire, ce matériau étant apte à résister à des pressions de l'ordre d'au moins 100 Mpa, étant en outre stable dimensionnellement durant sa mise en place et après celle-ci, et ayant enfin une bonne adhésion avec la substance minérale qu'il permet de restaurer.

Un objectif additionnel de l'invention, notamment dans ses applications dentaires, est de pouvoir réaliser un matériau ayant les caractéristiques précédentes et qui de plus doit être biocompatible.

Dans le domaine spécifiquement dentaire, ce matériau doit de surcroît permettre d'obtenir une bonne étanchéité marginale en l'absence de tout phénomène de contraction linéaire pour assurer une durée moyenne de vie semblable à celle des amalgames d'argent, permettre une obturation esthétique, résister aux pressions masticatrices qui sont dans la gamme des valeurs de pression indiquées ci-dessus, et avoir un temps de prise

compatible avec la durée de manipulation nécessaire au chirurgien dentiste qui est de 10 à 30 minutes.

Selon l'invention, une préparation permettant de réaliser un tel matériau comprend

5 - une partie liquide aqueuse,
- une partie solide comprenant au moins un silicate choisi parmi le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et le silicate dicalcique Ca_2SiO_4 ,

10 - du chlorure de calcium CaCl_2 et un agent réducteur d'eau, contenus chacun dans au moins l'une des dites parties,

la partie solide et la partie liquide étant destinées à être mélangées pour obtenir ledit matériau.

15 On appelle ainsi "partie solide" l'ensemble des phases solides que sont les poudres de chacun de ses constituants, et "partie liquide" la phase liquide aqueuse dans laquelle peuvent être rajoutés à l'eau les autres constituants qui composent alors cette partie ou phase liquide.

20 L'agent réducteur d'eau permet de limiter l'apport d'eau et donc d'adapter le volume de la phase liquide par rapport à celui de la phase solide, sans que l'hydratation du silicate tricalcique et/ou du silicate dicalcique, qui se produit lors du mélange des phases solide et liquide, ne soit altérée.

25 L'agent réducteur d'eau présente de manière avantageuse un pouvoir fluidifiant et/ou plastifiant.

30 De telles propriétés de l'agent réducteur d'eau permettent ainsi de conférer une fluidité ainsi qu'une plasticité au matériau obtenu après mélange de la préparation selon l'invention, rendant le malaxage et la manipulation du matériau plus aisés pour le praticien.

On peut notamment utiliser des plastifiants comme agents réducteurs d'eau, tels que par exemple du

polynaphtalènesulfonate (PNS) ou un plastifiant, dit "superplastifiant", à base de polycarboxylate modifié.

Pour la restauration dentaire, la partie solide comprend en outre du carbonate de calcium CaCO_3 .

Le carbonate de calcium a un effet accélérateur sur l'hydratation du silicate de calcium, dicalcique ou tricalcique.

En outre, il permet d'augmenter les propriétés de résistance à la compression du matériau obtenu après mélange de la préparation selon l'invention.

De préférence, dans le domaine dentaire, la partie solide comprend entre 70% et 99%, en poids de silicate dicalcique et/ou tricalcique, et entre 1 et 30% en poids de carbonate de calcium CaCO_3 , ces pourcentages pondéraux étant donnés en référence à l'ensemble des constituants de la partie solide.

De manière préférée, la partie solide comprend de l'oxyde de zirconium ZrO_2 .

L'oxyde de zirconium présente un double avantage.

D'une dureté remarquable, il améliore encore les propriétés mécaniques du matériau obtenu à partir de la préparation selon l'invention.

En outre, en augmentant la radio-opacité de ce matériau, il permet au praticien un contrôle radiographique amélioré de la restauration de substance minéralisée effectuée.

De préférence, la proportion d'oxyde de zirconium est comprise entre 0 et 15% en poids de l'ensemble des constituants de cette partie solide.

Selon un mode de réalisation valable pour l'ensemble des applications de la présente invention, c'est la partie liquide qui comprend la CaCl_2 .

La teneur en CaCl_2 peut par exemple être comprise entre 1 et 35%, et de préférence entre 9 et

25%, en poids par rapport au volume total de cette partie liquide.

Dans un autre mode de réalisation, c'est la partie solide qui comprend la chlorure de calcium.

La teneur du chlorure de calcium dans la partie solide peut par exemple être comprise entre 0,1 et 10% en poids de l'ensemble des constituants de la partie solide, et de préférence entre 0,9 et 7,5%.

La partie liquide peut comprendre l'agent réducteur d'eau.

La proportion de l'agent réducteur d'eau dans cette partie liquide est par exemple comprise entre 0,1 et 10% en poids par rapport au volume total de la partie liquide, avantageusement entre 1 et 5% en poids et de préférence entre 2 et 4%.

Dans un autre mode réalisation, c'est la partie solide qui comprend l'agent réducteur d'eau.

La teneur de l'agent réducteur d'eau dans la partie solide est par exemple comprise entre 0,01 et 3% en poids de l'ensemble des constituants de la partie solide, avantageusement entre 0,15 et 1,25% et de préférence entre 0,38 et 0,84%.

Les agents réducteurs d'eau du type plastifiant, tels que ceux mentionnés ci-dessus, peuvent être utilisés dans la partie liquide ou la partie solide.

Quelles que soient les applications envisagées pour les préparations suivant l'invention, on peut prévoir que le rapport volume sur masse entre la partie liquide et la partie solide est compris entre 0,1 et 0,3, avantageusement entre 0,15 et 0,25, et de préférence entre 0,17 et 0,23.

Cette variation de rapport peut notamment être assurée par le choix de l'agent réducteur d'eau.

Dans une version avantageuse de l'invention, les composants de la partie solide sont micronisés.

Préférentiellement, et notamment pour la restauration dentaire, au moins 90% des particules de chacun des constituants de la partie solide a une granulométrie inférieure à 10 µm.

L'invention concerne également un procédé de réalisation de la préparation pour réaliser un matériau de restauration de substance minéralisée, notamment dans le domaine dentaire, à partir de la préparation selon l'invention.

Suivant l'invention, on mélange la partie solide et la partie liquide en utilisant tout moyen transmettant au dit mélange une haute énergie.

Après un mélange homogène des deux parties liquide et solide, on obtient un produit de teinte blanchâtre qui peut alors être mis en œuvre facilement.

Le matériau obtenu selon l'invention, qui ne comporte bien évidemment pas de mercure, est un produit minéral à plus de 95%, ce qui lui assure une biocompatibilité excellente.

L'invention concerne également l'utilisation de la préparation selon l'invention pour obtenir un matériau de restauration des dents, un ciment de scellement apical, un substitut dentino-cémentaire, un matériau de fond de cavité et un matériau de comblement osseux de la mâchoire.

La préparation selon l'invention peut particulièrement être utilisée dans le domaine dentaire suivant, entre autres, les exemples de réalisation donnés ci-après qui permettent d'obtenir toutes les caractéristiques voulues évoquées précédemment.

Le matériau selon l'invention est notamment préconisé pour la restauration des dents, plus

particulièrement mais non limitativement, des dents postérieures, molaires et prémolaires.

Il peut également être utilisé comme ciment de scellement apical, par voie canalaire ou par voie chirurgicale dite "rétrograde", ou encore comme substitut dentino-cémentaire, dans le cas de perforations canalaires ou du plancher pulpaire d'origine iatrogène ou pathologique, mais aussi comme fond de cavité avec ou sans exposition pulpaire.

Le matériau selon l'invention peut en outre être employé pour le comblement osseux de la mâchoire.

De par sa couleur blanchâtre, le matériau dentaire répond de manière tout à fait satisfaisante à l'impératif esthétique.

Il est également tout à fait envisageable de prévoir que la préparation, dans sa partie solide et/ou liquide, comprenne en outre un colorant pour augmenter la palette des couleurs possibles.

Ainsi, il devient possible de préparer un matériau dentaire dont la teinte finale s'adaptera parfaitement à la teinte des dents du patient.

D'autres propriétés et avantages de l'invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est une reproduction d'une image observée au moyen d'un microscope électronique à balayage et réalisée sur la section polie d'une cavité de prémolaire remplie de ciment préparé à partir de la préparation selon l'invention ; et

- la figure 2 est une reproduction agrandie de la zone repérée par un cadre blanc sur la figure 1.

Le matériau suivant l'invention utilisé comme ciment dentaire pour restaurer la prémolaire, dont une partie est représentée sur la figure 1, a été préparé à

partir de la préparation suivante, dans un rapport massique partie liquide/partie solide égal à 0,21 :

Partie solide (pour 100 g) :

.Ca₃SiO₅ 85 g

5

.CaCO₃ 15 g

Partie liquide (pour 100 ml) :

.CaCl₂, 2H₂O 14,7 g

.agent réducteur d'eau 3 g

.eau q.s.p.. 100 ml

10

Les matières premières pulvérulentes de la partie solide utilisées sont micronisées au moins pour cette application dentaire. De préférence et en général, leur granulométrie est inférieure à 10 microns.

15

Dans cet exemple, les caractéristiques granulométriques des différents constituants sont les suivantes :

- pour Ca₃SiO₅ : d₁₀ = 0,81 µm

d₅₀ = 3,16 µm

d₉₀ = 7,51 µm,

20

d_x représentant la taille maximale atteinte par x% des particules du composé considéré, en l'espèce pour Ca₃SiO₅.

- pour CaCO₃, le diamètre moyen des particules est compris entre 50 et 100 nm.

25

Suivant un autre exemple de réalisation, la préparation suivant l'invention peut comporter de l'oxyde de zirconium ZrO₂.

30

Une telle préparation peut également constituer un ciment dentaire, en particulier dans les applications de scellement apical, par voie canalaire ou par voie chirurgicale dite "rétrograde", pour lesquelles on doit disposer d'un matériau ayant une bonne radio-opacité.

35

Un tel ciment est préparé à partir de la préparation suivante :

Partie solide (pour 100 g) :

.Ca ₃ SiO ₅	80,75 g
.CaCO ₃	14,25 g
.ZrO ₂	5,00 g

5 Partie liquide (pour 100 ml) :

.CaCl ₂ , 2H ₂ O	14,7 g
.agent réducteur d'eau	3 g
.eau q.s.p.	100 ml,

10 le rapport massique partie liquide/partie

solide étant dans le cas présent égal à 0,18.

Dans ce second exemple, les caractéristiques granulométriques de ZrO₂ sont les suivantes :

$$d_{10} = 0,28 \mu\text{m}$$

$$d_{50} = 0,71 \mu\text{m}$$

$$d_{90} = 1,53 \mu\text{m},$$

15 d_x étant défini comme précédemment et les caractéristiques granulométriques des deux autres constituants Ca₃SiO₅ et CaCO₃ étant identiques à celles de l'exemple précédent.

20 L'agent réducteur d'eau utilisé dans ces deux exemples de réalisation était un plastifiant de nouvelle génération, dit "superplastifiant", à base de polycarboxylate modifié commercialisé par la Société Chryso sous le nom commercial "Chrysofluid Premia".

25 Le praticien réalise le mélange des parties solide et liquide extemporanément puis procède à la mise en place du matériau dentaire obtenu, par exemple avec un porte-amalgame, pour les travaux dentaires envisagés.

30 Dans le cas présent, après mélange de l'une ou l'autre des préparations exemplifiées ci-dessus, le ciment a été introduit dans une cavité de prémolaire, au moyen de l'outillage conventionnel du praticien.

35 Dans les exemples ci-dessus, les mélanges des préparations considérées ont été réalisés par un moyen de mélange automatique transmettant aux préparations une

haute énergie de façon à obtenir une pâte homogène qui peut alors ensuite être mise en place à l'aide d'un porte-amalgame.

Le temps de prise du matériau dans l'application dentaire selon l'invention est compatible avec la durée d'intervention du praticien et est obtenu sans intervention ni rajout de substance : cette prise se fait en effet en l'absence de tout additif du type monomères photo- ou chémo-polymérisables et sans recours à l'application d'ultrasons comme cela est le cas avec les résines actuelles.

Dans des conditions d'utilisation à 100% d'humidité et à 37° Celsius, on obtient alors un matériau dentaire ayant toutes les caractéristiques souhaitées telles que :

- pas de rétraction dans le temps avec une stabilité dimensionnelle parfaite,

- une résistance à la compression en 24 heures de 100 à 200 Mpa,

- une bonne adhésion au tissu dentaire comme illustrée sur les figures jointes,

- une esthétique acceptable,

- une non solubilité après la prise,

- une isolation électrique et thermique,

- une dureté compatible avec la mastication,

- une manipulation clinique de la préparation, et donc du matériau obtenu après mélange de cette préparation, à la fois simple et pratique.

Sur la figure 1, on repère la dentine au niveau de son interface formée avec la cavité de la prémolaire.

Cette cavité est comblée par le matériau, ou ciment dentaire, selon l'invention. Au niveau de la dentine, apparaît un canalicule dentinaire, dont une partie est repérée par le cadre blanc.

Sur la figure 2, l'agrandissement du cadre montre de manière détaillée l'intérieur du canalicule dentinaire. On constate que cet intérieur est caractérisé par la présence d'une grande quantité de cristaux.

Une analyse de ces cristaux a montré que ceux-ci comportaient du silicium, qui provient nécessairement du ciment dentaire introduit dans la cavité de la prémolaire.

Ce constat signifie que le matériau dentaire ainsi mis en œuvre comble non seulement de façon remarquable toute la cavité de la dent, mais également qu'il pénètre à l'intérieur des canalicules dentinaires parcourant la dentine.

Ainsi, en créant des liaisons physico-chimiques avec les tissus minéralisés, et en particulier avec la dentine, le ciment dentaire permet d'obtenir une bonne étanchéité marginale.

Cette bonne étanchéité marginale est renforcée par le fait que le ciment dentaire conserve sa stabilité dimensionnelle : aucun phénomène de contraction linéaire n'est en effet observé.

En outre, ce ciment dentaire est doté des propriétés mécaniques requises pour un matériau d'obturation des dents, notamment des dents postérieures, et laisse augurer d'une durabilité supérieure à celle des résines composites.

Par ailleurs, le matériau obtenu à partir de la préparation selon l'invention présente une absence de cytotoxicité particulièrement intéressante.

L'évaluation de la cytotoxicité, et donc de l'activité toxique éventuelle du ciment contre certaines cellules conduisant à leur destruction, a été conduite selon le protocole AFNOR, norme S 99-505-5, NF EN, ISO 10 993-5 de décembre 1999.

Le taux de mortalité cellulaire observé à trois instants, respectivement 3 heures, 1 puis 7 jours après la prise du ciment, a dans les trois cas été inférieur à 10%, ce qui correspond à une toxicité nulle 5 selon cette norme AFNOR.

Bien que la présente description ait été plus spécifiquement illustrée par une préparation pour reconstitution dentaire, elle concerne de manière générale un matériau de reconstitution de substance minéralisée, sans que ceci ne vienne, d'une quelconque 10 manière, limiter la portée de l'invention.

Un tel matériau peut ainsi être utilisé comme matériau de scellement apical, par voie canalaire ou par voie chirurgicale dite "rétrograde", comme substitut 15 dentino-cémentaire, dans le cas de perforations canalaires ou du plancher pulpaire d'origine iatrogène ou pathologique, comme fond de cavité avec ou sans exposition pulpaire, ou encore comme matériau de comblement osseux de la mâchoire.

REVENDICATIONS

1. Préparation pour réaliser un matériau de
5 restauration de substance minéralisée, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une partie liquide aqueuse,
- une partie solide comprenant au moins un silicate choisi parmi le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et 10 le silicate dicalcique Ca_2SiO_4 ,
- du chlorure de calcium CaCl_2 et un agent réducteur d'eau, contenus chacun dans au moins l'une des dites parties,

la partie solide et la partie liquide étant destinées à 15 être mélangées pour obtenir ledit matériau.

2. Préparation selon la revendication 1, notamment pour la restauration dentaire, caractérisée en ce que la partie solide comprend en outre du carbonate de calcium CaCO_3 .
20

3. Préparation selon la revendication 2, caractérisée en ce que la partie solide comprend entre 25 70% et 99%, en poids de silicate dicalcique et/ou de silicate tricalcique, et entre 1 et 30% en poids de carbonate de calcium CaCO_3 , ces pourcentages pondéraux étant donnés en référence à l'ensemble des constituants de la partie solide.

30 4. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la partie solide comprend de l'oxyde de zirconium ZrO_2 , par exemple entre 0 et 15% en poids de l'ensemble des constituants de la partie solide.

5. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la partie liquide comprenant le CaCl₂, par exemple avec une teneur comprise entre 1 et 35% en poids par rapport au volume total de cette partie liquide, et de préférence entre 9 et 25%.

10 6. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la partie solide comprend le CaCl₂, par exemple avec une teneur comprise entre 0,1 et 10% en poids de l'ensemble des constituants de la partie solide, et de préférence entre 0,9 et 7,5%.

15 7. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la partie liquide comprend l'agent réducteur d'eau, par exemple dans une proportion comprise entre 0,1 et 10% en poids par rapport au volume total de la partie liquide, avantageusement entre 1 et 5% et de préférence entre 2 et 4%.

20 25 8. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la partie solide comprend l'agent réducteur d'eau, par exemple dans une proportion comprise entre 0,01 et 3% en poids de l'ensemble des constituants de la partie solide, avantageusement entre 0,15 et 1,25% et de préférence entre 0,38 et 0,84%.

30 35 9. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'agent réducteur d'eau est un plastifiant, par exemple du polynaphtalènesulfonate (PNS) ou un plastifiant à base de polycarboxylate modifié.

5 10. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le rapport volume sur masse entre la partie liquide et la partie solide est compris entre 0,1 et 0,3, avantageusement entre 0,15 et 0,25, et de préférence entre 0,17 et 0,23.

10 11. Préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, notamment pour la restauration dentaire, caractérisée en ce qu'au moins 90% des particules de chacun des constituants de la partie solide a une granulométrie inférieure à 10 µm.

15 12. Procédé pour réaliser un matériau de restauration de substance minéralisée, notamment dans le domaine dentaire, à partir de la préparation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'on mélange la partie solide et la partie liquide en utilisant tout moyen transmettant une haute énergie au dit mélange.

20 25 13. Utilisation de la préparation suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour obtenir un matériau de restauration des dents, un ciment de scellement apical, un substitut dentino-cémentaire, un matériau de fond de cavité et un matériau de comblement osseux de la mâchoire.

1/1

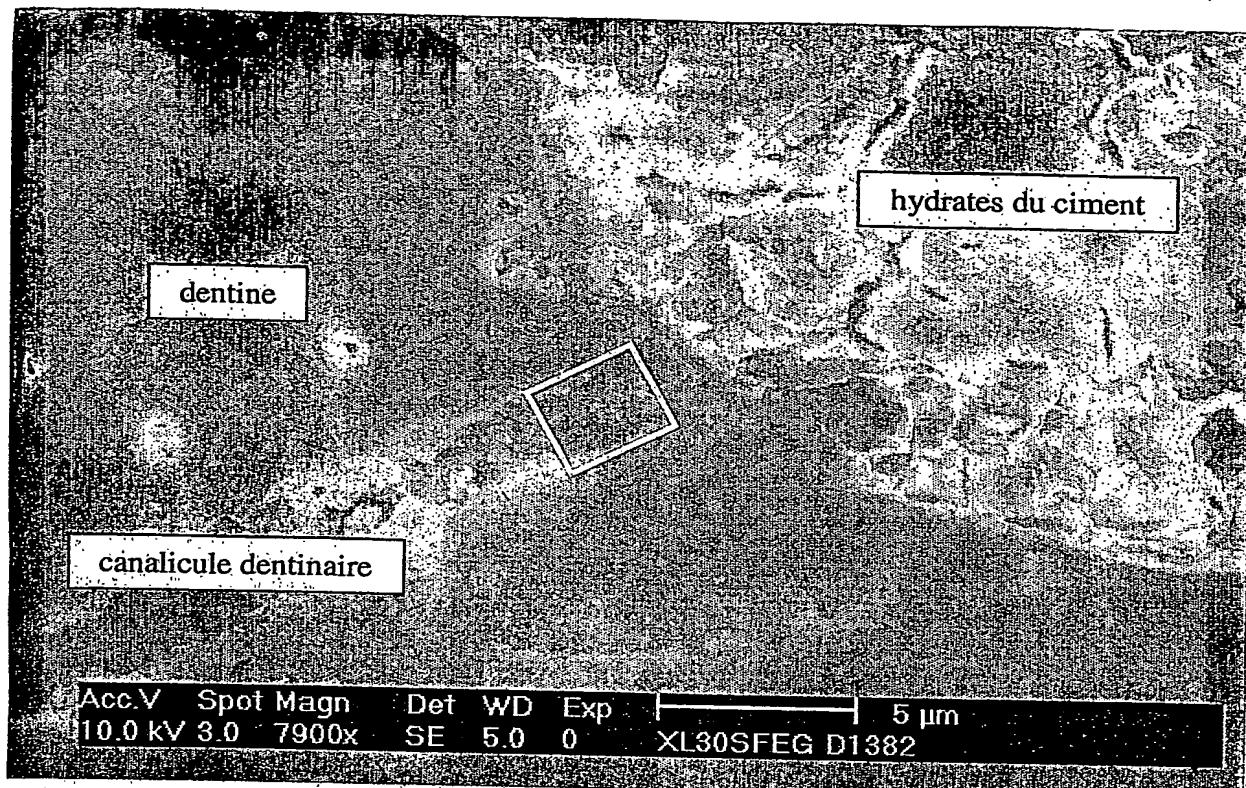


Figure 1

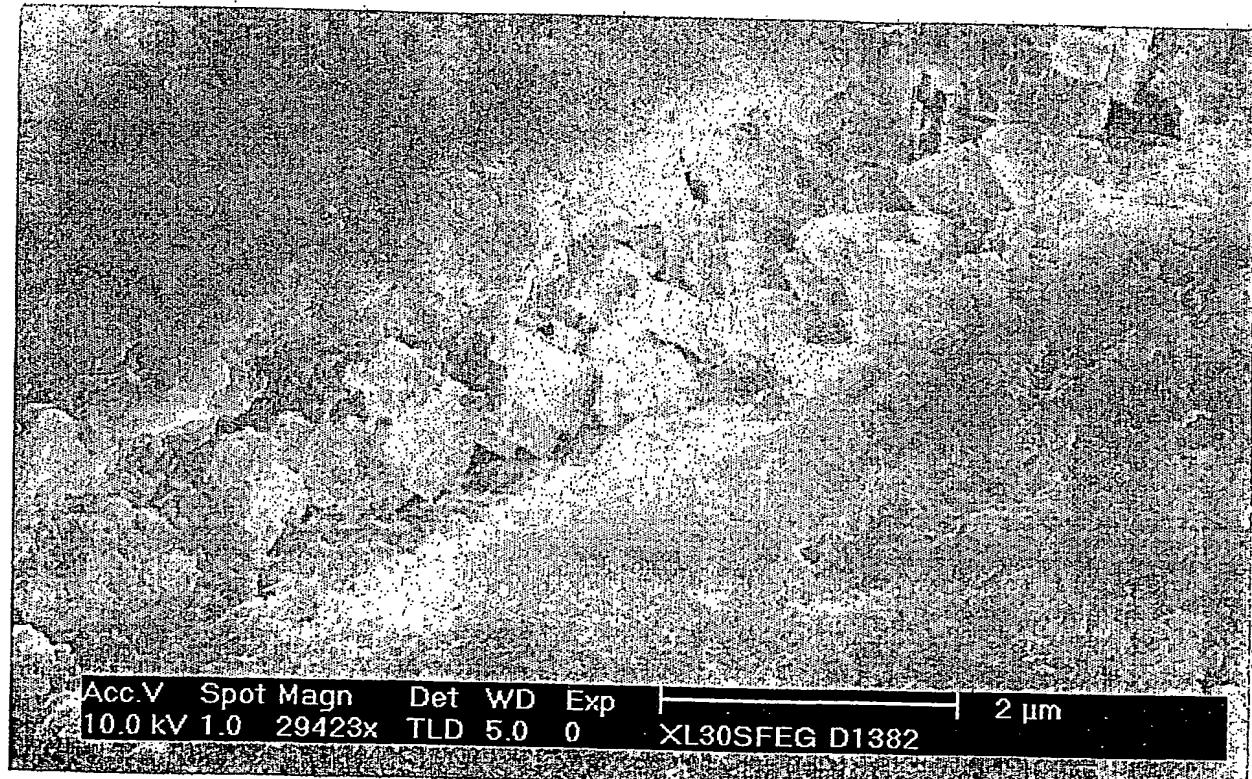


Figure 2

Best Available Copy

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/FR 03/02528

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B12/04 A61K6/06 C04B28/18 A61K6/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ANDREEVA E P ET AL: "MECHANISM OF EFFECT OF CALCIUM CHLORIDE ON PROCESSES OF DISPERSE STRUCTURE FORMATION, AND CHEMICAL INTERACTION IN THE HYDRATION OF beta DICALCIUM AND TRICALCIUM SILICATES" COLLOID J USSR JUL-AUG 1982, vol. 44, no. 4, juillet 1982 (1982-07), pages 568-573, XP0008017954 page 568, alinéa 1	1-3, 5, 6
A	DE 199 23 956 A (ALBERT LUDWIGS UNI FREIBURG) 30 novembre 2000 (2000-11-30) page 5, ligne 41 - ligne 65	1-3, 5, 6, 11, 13

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulguation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Theodoridou, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem
ationale No
PCT/FR 03/02528

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01/76534 A (HERMANSSON DANIEL ; KJAERSTAD BJARNE (NO); DOXA CERTEX AB (SE); HERMAN) 18 octobre 2001 (2001-10-18) page 9, ligne 7-15; revendications 1,6,8,11,12,24 -----	1,9,12, 13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0154, no. 03 (C-0875), 15 octobre 1991 (1991-10-15) & JP 3 165773 A (TDK CORP), 17 juillet 1991 (1991-07-17) abrégé -----	1,4,13
A	US 5 415 547 A (TORABINEJAD MAHMOUD ET AL) 16 mai 1995 (1995-05-16) colonne 7, ligne 8 - colonne 9, ligne 14 -----	1,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Henseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 03/02528

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE 19923956	A	30-11-2000	DE AU WO	19923956 A1 5068700 A 0071082 A1	30-11-2000 12-12-2000 30-11-2000
WO 0176534	A	18-10-2001	SE AU BR CA CN EP JP NO SE WO US	516264 C2 4701901 A 0109839 A 2405016 A1 1422141 T 1272145 A1 2003530239 T 20024863 A 0001321 A 0176534 A1 2003121454 A1	10-12-2001 23-10-2001 03-06-2003 18-10-2001 04-06-2003 08-01-2003 14-10-2003 11-12-2002 12-10-2001 18-10-2001 03-07-2003
JP 3165773	A	17-07-1991		AUCUN	
US 5415547	A	16-05-1995	WO US	9424955 A1 5769638 A	10-11-1994 23-06-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.